

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002)

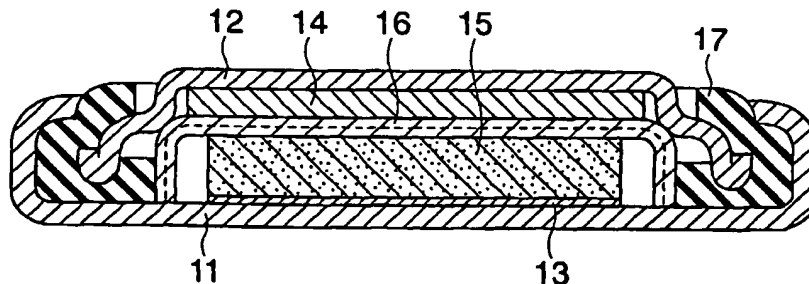
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/084765 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/58, 10/40 研究所内 Hiroshima (JP). 牧添 澄彦 (MAKIZOE, Sumihiko) [JP/JP]; 〒725-0025 広島県 竹原市 塩町一丁目 5 番 1 号 三井金属鉱業株式会社 電池材料研究所内 Hiroshima (JP). 石田 新太郎 (ISHIDA, Shintaro) [JP/JP]; 〒725-0025 広島県 竹原市 塩町一丁目 5 番 1 号 三井金属鉱業株式会社 電池材料研究所内 Hiroshima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03505
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 8 日 (08.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-111792 2001 年 4 月 10 日 (10.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都 品川区 大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 沼田 幸一 (NUMATA, Kouichi) [JP/JP]; 〒725-0025 広島県 竹原市 塩町一丁目 5 番 1 号 三井金属鉱業株式会社 電池材料
- (74) 代理人: 森 浩之, 外 (MORI, Hiroyuki et al.); 〒101-0042 東京都 千代田区 神田東松下町 3 7 林道ビル 5 階 扶桑特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, JP, KR, US, ZA.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY-USE ACTIVE MATTER

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用活物質



(57) Abstract: A lithium secondary battery-use active matter containing a material capable of electrochemically desorbing and inserting Li, and having a metallic iron grade in the material of less than 5 ppm; and a lithium secondary battery having this active matter. An iron grade in the material of less than 5 ppm can keep a capacity maintaining factor within a high-value range after specified cycles to improve the performance of a lithium secondary battery.

/続葉有/



---

(57) 要約:

Li の電気化学的な脱離及び挿入可能な材料を含んで成り、該材料中の金属性の鉄の品位が 5 ppm 未満であるリチウム二次電池用活物質及びこの活物質を有するリチウム二次電池。前記材料中の鉄品位が 5 ppm 未満であると、所定サイクル後の容量維持率が高い値の範囲に保持され、リチウム二次電池の性能を向上させる。

## 明細書

## リチウム二次電池用活物質

5

技術分野

本発明は、リチウム二次電池用活物質に関し、より詳細にはリチウム二次電池で使用したときに、高い容量を保つことのできるリチウム二次電池用活物質に関する。

10

背景技術

近年のパソコンや電話等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩により、それらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。中でもリチウム二次電池は最も小型で高エネルギー密度を有するため特に期待されている。即ち、リチウム二次電池は携帯電子機器に用いられる重要な機器の一つである。上記要望を満たすリチウム二次電池の正極材料としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMnO}_2$ ) 等があり、負極材料としては炭素等がある。

15

しかしながらこれらの正極材料や負極材料を用いて作製した電池の特性は、製造方法によって大きく異なることが知られている。本発明者等は鋭意研究の結果、金属性の鉄の存在がリチウム二次電池用活物質のサイクル寿命に影響を与えていることを見出し、本発明に至った。

20

発明の開示

従って本発明の目的は、リチウム二次電池用として使用したときに、高い容量

25

維持率を有するリチウム二次電池用活物質、及び該リチウム二次電池用活物質を使用するリチウム二次電池を提供することにある。

本発明は、 $Li$ の電気化学的な脱離及び挿入可能な材料を含んで成り、該材料中の金属性の鉄の品位が5 ppm 未満であることを特徴とするリチウム二次電池用活物質である。

前記材料としては、①炭素あるいは、②層状の結晶構造を有する $Li_xMO_2$  ( $M$ は $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Mg$ 及び $Al$ から成る群から選択される少なくとも1種の金属で、 $0.95 < x < 1.05$ である)や③スピネル型の結晶構造を有する $Li_yM_2O_4$  ( $M$ は $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Mg$ 及び $Al$ から成る群から選択される少なくとも1種の金属で、 $0.98 < x < 1.10$ である)等がある。

これらの材料を有するリチウム二次電池用活物質を使用して構成されるリチウム二次電池は高容量維持率を有している。

本発明における金属性の鉄とは金属鉄と鉄合金を含み、本発明では金属性の鉄の品位(含有量)を5 ppm 未満、好ましくは4 ppm 未満、より好ましくは1 ppm 未満とする。鉄品位が5 ppm 以上であると、サイクル寿命が不十分で、二次電池としての使用には難があり、5 ppm 未満、特に1 ppm 未満の場合には、満足できる容量維持率が得られる。金属性の鉄の品位の下限はゼロであり、この場合に最も良好な容量維持率が得られる。

本発明のリチウム二次電池用活物質中の金属性の鉄の品位は、初期の鉄品位に大きく影響される他に、後述のように原料の粉碎を行う場合には、粉碎に使用する容器の鉄含有量や、粉碎後の原料の粒径等に影響される。

活物質である正極材料及び負極材料は種々の元素の組み合わせが可能であるが、前述した、①炭素、② $Li_xMO_2$ 及び $Li_yM_2O_4$ の容量維持率に対して鉄品位の影響が観察された。

活物質である炭素としては、グラファイトが好適に用いられる。

前記  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  は、リチウム原料と、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びアルミニウムから選択される少なくとも1種の元素を含む化合物、例えばそれらの酸化物、水酸化物又は炭酸塩等とを混合し焼成することにより得られる。前記リチウム原料としては、炭酸リチウム ( $\text{LiCO}_3$ )、硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) 及び水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) 等が挙げられる。前記  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  の  $x$  値は  $0.95 < x < 1.05$  であることが望ましく、 $x$  値が 1.05 を超えると容量維持率は向上するが、初期容量が減少しやすくなり、 $x$  値が 0.95 未満では高温での電池特性の改善が十分に行われない傾向がある。

前記  $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$  は、リチウム原料と、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、マグネシウム及びアルミニウムから選択される少なくとも1種の元素を含む化合物、例えばそれらの酸化物、水酸化物又は炭酸塩等とを混合し焼成することにより得られる。前記リチウム原料としては、炭酸リチウム ( $\text{LiCO}_3$ )、硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) 及び水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) 等が挙げられる。前記  $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$  の  $y$  値は  $0.98 < y < 1.10$  であることが望ましく、 $y$  値が 1.10 を超えると容量維持率は向上するが、初期容量が減少しやすくなり、 $y$  値が 0.98 未満では高温での電池特性の改善が十分に行われない傾向がある。

このような材料の製造に関しては、原料混合前あるいは後に粉碎を行うことも好ましい。秤量及び混合された原料はそのまま、又は造粒して使用できる。造粒方法は、湿式でも乾式でも良く、押し出し造粒、転動造粒、流動造粒、混合造粒、噴霧乾燥造粒、加圧成型造粒、あるいはロール等を用いたフレーク造粒でも良い。

このようにして得られた原料は、例えば焼成炉内に投入され、600～1000℃で焼成することによって、前記化合物がマンガン化合物である場合にはスピネル型マンガン酸リチウムが得られる。単一相のスピネル型マンガン酸リチウムを得るためには 600℃程度の焼成でも十分であるが、焼成温度が低いと粒成長が進行しないので 750℃以上、好ましくは 850℃以上の焼成温度が望ましい。ここで用いられ

る焼成炉としては、ロータリーキルンあるいは静置炉等が例示できる。焼成時間は1時間以上、好ましくは5～20時間である。

本発明では、例えば前記正極材料とカーボンプラック等の導電材とテフロン(登録商標)バインダー等の結着剤とを混合して正極合剤とし、又負極にはリチウム、又はカーボン等のリチウムを吸蔵、脱蔵できる材料が用いられる。非水系電解質としては、例えば六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) 等のリチウム塩をエチレンカーボネート-ジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものが用いられ、これらの正極合剤、負極及び非水系電解質等により好ましいリチウム二次電池が構成されるが、これらの材料に限定されるものではない。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例で使用したリチウム二次電池を示す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係わるリチウム二次電池用活物質の実施例を記載するが、本発明は該実施例に限定されるものではない。実施例1～3及び比較例1は活物質として炭素を用いた例を、実施例7～9は活物質として層状の結晶構造を有する  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  を使用した例を、実施例4～6、10～15及び比較例2～5では活物質として  $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$  を使用した例をそれぞれ示す。

20

#### 実施例1

中心粒径が20ミクロンである市販のグラファイトを、ポリプロピレン容器に多数のアルミナボールを入れたボールミル(以下、単にボールミルという)で中心粒径10ミクロンに粉碎した。このグラファイト中の金属性の鉄の品位を次の方法で測定した。

25

グラファイトのサンプル 5 g を 2 容量 % の臭素－メタノール溶液 100ml に加え、常温で 5 分間振とうして金属性の鉄を溶液中に抽出した。この溶液を遠心分離により回収して原子吸光法で前記溶液中の鉄濃度を測定し、前記サンプル中の金属性の鉄品位を算出した。

- 5       次に前記グラファイト材料をテフロンバインダーと十分に混合し、プレス成形でディスク状として正極合剤とし、対極を金属リチウムとし、これらの材料を使用して図 1 に示した 2016 型コイン電池を作製した。

- 図 1 のコイン電池は、耐有機電解液性のステンレス鋼製の正極ケース 11 の内側に、同じくステンレス鋼製の集電体 13 がスポット熔接されている。この集電体  
10       13 の上面には前記正極合剤から成る正極 15 が圧着されている。この正極 15 の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ 16 が配置されている。前記正極ケース 11 の開口部には、下方に金属リチウムから成る負極 14 を接合した封口板 12 が、ポリプロピレン製のガスケット 17 を挟んで配置され、これにより電池は密封されている。前記封口板 12 は負極端子を兼ね、正極ケース  
15       と同様のステンレス製である。

電池の直径は 20mm、電池の総高は 1.6mm とした。電解液は、エチレンカーボネートと 1, 3 -ジメトキシエタンを等体積混合したものを溶媒とし、これに溶質として六フッ化リン酸リチウムを 1 モル／リットル溶解させたものを用いた。

- 充放電条件は次の通りとした。電圧範囲は 0.1~1.5V、I C レートとし、温度  
20       は 45℃ とした。充放電サイクルを 25 回繰り返し、初期の放電容量に対する 25 サイクルでの容量維持率を評価した。

粉碎前の金属性の鉄品位は 0.5ppm であった。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.6ppm 及び 96% であった。

表 1

	金属性の鉄品位	容量維持率
実施例 1	0.6ppm	96%
実施例 2	0.5ppm	98%
実施例 3	4.2ppm	95%
実施例 4	0.3ppm	97%
実施例 5	0.4ppm	98%
実施例 6	3.6ppm	94%
実施例 7	0.8ppm	96%
実施例 8	0.7ppm	96%
実施例 9	4.5ppm	92%
実施例 10	0.8ppm	98%
実施例 11	0.9ppm	97%
実施例 12	4.8ppm	91%
実施例 13	0.8ppm	99%
実施例 14	0.7ppm	98%
実施例 15	4.3ppm	93%
比較例 1	6.5ppm	88%
比較例 2	8.0ppm	87%
比較例 3	8.5ppm	92%
比較例 4	9.5ppm	91%
比較例 5	9.0ppm	85%

実施例 2

5 実施例 1 で使用した中心粒径が 20 ミクロンである市販のグラファイトを、ボールミルで中心粒径 5 ミクロンに粉砕した。この粉砕グラファイト中の金属性の鉄の品位及び充放電特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。粉砕後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.5ppm 及び 98%であった。

10 実施例 3

実施例 1 で使用した中心粒径が 20 ミクロンである市販のグラファイトを、鉄製のピンミルを用いて中心粒径 10 ミクロンに粉砕した。この粉砕グラファイト中の金属性の鉄の品位及び充放電特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。粉砕後の



金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 4. 2ppm 及び 95% であった。

#### 比較例 1

5 実施例 1 で使用した中心粒径が 20 ミクロンである市販のグラファイトを、鉄製のピンミルを用いて中心粒径 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎グラファイト中の金属性の鉄の品位及び充放電特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 6. 5ppm 及び 88% であった。

10

#### 実施例 4

中心粒径が 25 ミクロンの水酸化コバルトと水酸化リチウムを、 $\text{Co} : \text{Li} = 1 : 1$  となるように秤量し混合し、大気中 900℃で 20 時間焼成した。得られたコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) の中心粒径は 22 ミクロンであり、実施例 1 に記載の方法で測定した金属性の鉄の品位は 0. 3ppm であった。

15

このコバルト酸リチウムを実施例 1 のボールミルで中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この材料中の金属性の鉄の品位を実施例 1 と同様の方法で測定した。充放電特性も実施例 1 と同様の方法で電圧範囲を 3. 0~4. 3V として測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0. 3ppm 及び 97% であった。

20

#### 実施例 5

実施例 4 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるコバルト酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。

25

粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.4ppm 及び 98% であった。

#### 実施例 6

5 実施例 4 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるコバルト酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 3.6ppm 及び 94% であった。

10

#### 比較例 2

実施例 4 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるコバルト酸リチウムを鉄製のピンミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定  
15 した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 8.0ppm 及び 87% であった。

#### 実施例 4

中心粒径が 25 ミクロンの水酸化コバルトと水酸化リチウムを、 $\text{Co} : \text{Li} =$   
20  $1 : 1$  となるように秤量し混合し、大気中 900℃ で 20 時間焼成した。得られたコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) の中心粒径は 22 ミクロンであり、実施例 1 に記載の方法で測定した金属性の鉄の品位は 0.3ppm であった。

このコバルト酸リチウムを実施例 1 のボールミルで中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この材料中の金属性の鉄の品位を実施例 1 と同様の方法で測定した。  
25 充放電特性も実施例 1 と同様の方法で電圧範囲を 3.0~4.3V として測定した。粉

砕後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.3ppm 及び 97% であった。

#### 実施例 5

5 実施例 4 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるコバルト酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.4ppm 及び 98% であった。

10

#### 実施例 7

共沈法で合成した中心粒径が 21 ミクロンである水酸化マンガンニッケル ( $Mn : Ni = 1 : 1$ ) と水酸化リチウムを、 $Li : (Mn + Ni) = 1 : 1$  となるように、秤量及び混合して大気中 1000℃で 20 時間焼成した。得られたマンガンニッケル酸リチウム ( $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ ) の中心粒径は 23 ミクロンであり、実施例 1 と同様の方法で測定した金属性の鉄の品位は 0.6ppm であった。

15

このマンガンニッケル酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.8ppm 及び 96% であった。

20

#### 実施例 8

実施例 7 で合成した中心粒径が 23 ミクロンであるマンガンニッケル酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で

25

測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.7ppm 及び 96% であった。

#### 実施例 9

5 実施例 7 で合成した中心粒径が 23 ミクロンであるマンガンニッケル酸リチウムを鉄製のピンミルを用いて中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 4.5ppm 及び 92% であった。

10

#### 比較例 3

実施例 4 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるマンガンニッケル酸リチウムを鉄製のピンミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 8.5ppm 及び 92% であった。

15

#### 実施例 10

中心粒径が 23 ミクロンである電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを、 $Li:Mn:n=1.1:1.9$  となるように、秤量及び混合して大気中 900℃で 20 時間焼成した。得られたスピネル型マンガン酸リチウム ( $Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$ ) の中心粒径は 23 ミクロンであり、実施例 1 と同様の方法で測定した金属性の鉄の品位は 0.8ppm であった。

20

このスピネル型マンガン酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ

25

実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.8ppm 及び 98% であった。

#### 実施例 11

5 実施例 10 で合成した中心粒径が 23 ミクロンであるスピネル型マンガン酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.9ppm 及び 87% であった。

10

#### 実施例 12

実施例 10 で合成した中心粒径が 23 ミクロンであるスピネル型マンガン酸リチウムを鉄製のピンミルを用いて中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の  
15 方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 4.8ppm 及び 91% であった。

#### 比較例 4

20 実施例 10 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるマンガンニッケル酸リチウムを鉄製のピンミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 9.5ppm 及び 91% であった。

25

#### 実施例 13

中心粒径が 23 ミクロンである電解二酸化マンガン、酸化マグネシウムと炭酸リチウムを、 $Li : Mn : Mg = 1.07 : 1.89 : 0.04$  となるように、秤量及び混合して大気中 900℃で 20 時間焼成した。得られたマグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウム ( $Li_{1.07}Mn_{1.89}Mg_{0.04}O_4$ ) の中心粒径は 22 ミクロンであり、実施例 1 と同様の方法で測定した金属性の鉄の品位は 0.8ppm であった。

このマグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.8ppm 及び 99% であった。

#### 実施例 14

実施例 13 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるマグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムをボールミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 0.7ppm 及び 98% であった。

#### 実施例 15

実施例 13 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるマグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムを鉄製のピンミルを用いて中心粒径約 10 ミクロンに粉碎した。この粉碎材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉碎後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 4.3ppm 及び 93% であった。

比較例 5

実施例 13 で合成した中心粒径が 22 ミクロンであるマンガンニッケル酸リチウムを鉄製のピンミルを用いて中心粒径約 5 ミクロンに粉砕した。この粉砕材料中の金属性の鉄の品位及び充放電特性をそれぞれ実施例 1 及び実施例 4 と同様の方法で測定した。粉砕後の金属性の鉄の品位と 25 サイクルでの容量維持率は表 1 に示した通りそれぞれ 9.0ppm 及び 85% であった。

実施例 7 ~ 9 では  $Li_xMO_2$  の M として Co を使用した例を示したが、Co 以外の Mn、Fe、Ni、Mg 及び Al でも同様の効果が得られた。又実施例 4 ~ 6 及び 10 ~ 15 では  $Li_yM_2O_4$  の M として Mg を使用した例を示したが、Mg 以外の Mn、Fe、Ni、Co 及び Al でも同様の効果が得られた。

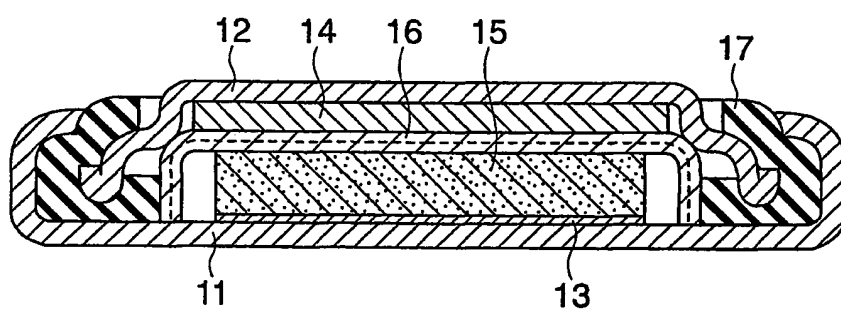
以上の説明から分かるように、本実施例で粉砕用のミルとして鉄製のピンミルを使用した場合に、各材料中の金属性の鉄の品位が 5 ppm 以上になることがあり（比較例 1 ~ 5）、この場合には 25 サイクル後の容量維持率が最大で 92% である。これに対しボールミルを使用した全ての場合、及び鉄製のピンミルの使用する一部の場合（実施例 3、9、12 及び 15）には、材料の金属性の鉄の品位が 5 ppm 未満に抑えられ、25 サイクル後の容量維持率が最大で 99% から最小 91% の高い値の範囲に保持される。

## 請求の範囲

1.  $\text{Li}$  の電気化学的な脱離及び挿入が可能な材料を含んで成り、該材料中の金属性の鉄の品位が 5 ppm 未満であることを特徴とするリチウム二次電池用活物質。
- 5
2. 金属性の鉄の品位が 4 ppm 未満である請求項 1 記載のリチウム二次電池用活物質。
3. 前記材料が炭素である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用活物質。
- 10
4. 前記材料が、層状の結晶構造を有する  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  ( $\text{M}$  は  $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$  及び  $\text{Al}$  から成る群から選択される少なくとも 1 種の金属で、 $0.95 < x < 1.05$  である) である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用活物質。
- 15
5. 前記材料が、スピネル型の結晶構造を有する  $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}$  は  $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$  及び  $\text{Al}$  から成る群から選択される少なくとも 1 種の金属で、 $0.98 < x < 1.10$  である) である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用活物質。
- 20
6. 請求項 1 から 5 までのいずれかに記載のリチウム二次電池用活物質を含んで成ることを特徴とするリチウム二次電池。



FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03505

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> H01M4/58, 10/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01M4/36-62, 4/02, 10/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-029721 A (Kabushiki Kaisha SEC), 29 January, 2002 (29.01.02), Example 2; table 3 (Family: none)	1-3, 6
X	JP 10-289718 A (Petoca, Ltd.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claim 1; example 1; table 1 (Family: none)	1, 3, 6
X	JP 8-007885 A (Toshiba Corp., Toshiba Battery Co., Ltd.), 12 January, 1996 (12.01.96), Example 1 & EP 688057 A1 & CN 1118112 A & US 5612155 A & KR 164934 B	1-3, 6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 June, 2002 (25.06.02)		Date of mailing of the international search report 09 July, 2002 (09.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03505

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-022018 A (Toray Industries, Inc.), 24 January, 1995 (24.01.95), Claim 2; examples 1, 2 (Family: none)	1-3, 6
X	JP 11-162465 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 18 June, 1999 (18.06.99), Claim 2; examples 1, 4 (Family: none)	1, 2, 4, 6
A	JP 10-112306 A (Sony Corp.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claim 10; table 1 (Family: none)	1, 2, 4-6
A	JP 2000-058054 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 February, 2000 (25.02.00), Claim 2; table 1 (Family: none)	1, 2, 4, 6
A	JP 2000-012031 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claim 2; example 1 (Family: none)	1, 2, 5, 6
P, A	JP 2002-075460 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claim 7; examples 3, 9 (Family: none)	1, 2, 4-6
A	JP 10-340726 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Table 1 (Family: none)	1, 2, 5, 6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/36-62, 4/02, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2002-029721 A (株式会社エスイーシー) 2002.01.29, 実施例2, 【表3】 (ファミリーなし)	1-3, 6
X	JP 10-289718 A (株式会社ペトカ) 1998.10.27, 請求項1, 実施例1, 【表1】 (ファミリーなし)	1, 3, 6
X	JP 8-007885 A (株式会社東芝、東芝電池株式会社) 1996.01.12, 実施例1 & EP 688057 A1 & CN 1118112 A & US 5612155 A & KR 164934 B	1-3, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.06.02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-022018 A (東レ株式会社) 1995. 01. 24 請求項 2, 実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-3, 6
X	J P 11-162465 A (日本化学工業株式会社) 1999. 06. 18, 請求項 2, 実施例 1, 4 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6
A	J P 10-112306 A (ソニー株式会社) 1998. 04. 28, 請求項 10, 【表 1】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6
A	J P 2000-058054 A (住友金属鉱山株式会社) 200 0. 02. 25, 請求項 2, 【表 1】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6
A	J P 2000-012031 A (日立マクセル株式会社) 200 0. 01. 14, 請求項 2, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6
P, A	J P 2002-075460 A (新神戸電機株式会社) 200 2. 03. 15, 請求項 7, 実施例 3, 9 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6
A	J P 10-340726 A (三井金属鉱業株式会社) 1998. 12. 22, 【表 1】 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6